

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Februar 2012 (02.02.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/013769 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C25C 3/08 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/063077
- (22) Internationales Anmeldedatum:
29. Juli 2011 (29.07.2011)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2010 038 665.0 29. Juli 2010 (29.07.2010) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SGL CARBON SE [DE/DE]; Rheingaustraße 182, 65203 Wiesbaden (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUCHER, Martin [DE/DE]; c/o SGL Carbon GmbH, Werner-von-Siemens Str. 18, 86405 Meitingen (DE). TOMALA, Janusz [PL/PL]; c/o SGL CARBON Polska S. A., 29 Piastowska street, PL-47-400 Raciborz (PL). HILTMANN, Frank [DE/DE]; c/o SGL Carbon GmbH, Werner-von-Siemens Str. 18, 86405 Meitingen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2012/013769 A1

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A CATHODE BLOCK FOR AN ALUMINIUM ELECTROLYSIS CELL AND A CATHODE BLOCK

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES KATHODENBLOCKS FÜR EINE ALUMINIUM-ELEKTROLYSEZELLE UND EINEN KATHODENBLOCK

(57) Abstract: The invention relates to a process for producing a cathode block, comprising the following steps: providing starting materials, including coke and a hard material powder, such as TiB₂, and also if appropriate a carbon-containing material, mixing the starting materials, forming a cathode block, carbonizing and graphitizing, and also cooling. According to the invention, the graphitizing step is carried out at temperatures of between 2300 and 3000°C, in particular between 2400 and 2900°C.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kathodenblocks, aufweisend die Schritte Bereitstellen von Ausgangsmaterialien, umfassend Koks und ein Hartmaterialpulver, wie etwa TiB₂, sowie gegebenenfalls ein kohlenstoffhaltiges Material, Mischen der Ausgangsmaterialien, Formen eines Kathodenblocks, Carbonisieren und Graphitieren, sowie Abkühlen. Erfindungsgemäß wird der Schritt des Graphitierens bei Temperaturen zwischen 2300 und 3000 °C, insbesondere zwischen 2400 und 2900 °C durchgeführt.

Verfahren zum Herstellen eines Kathodenblocks für eine Aluminium-Elektrolysezelle und einen Kathodenblock

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Kathodenblocks für eine Aluminium-Elektrolysezelle und einen Kathodenblock.

Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von metallischem Aluminium ist der Hall-Heroult-Prozess. Bei diesem elektrolytischen Verfahren wird typischerweise der Boden einer Elektrolysezelle von einer Kathodenfläche gebildet, die aus einzelnen Kathodenblöcken besteht. Von unten werden die Kathoden über Stahlbarren kontaktiert, die in entsprechenden länglichen Ausnehmungen in der Unterseite der Kathodenblöcke eingebracht sind.

Die Herstellung von Kathodenblöcken erfolgt herkömmlich durch Mischen von Koks mit kohlenstoffhaltigen Partikeln, wie Anthrazit, Kohlenstoff oder Graphit, Verdichten und Carbonisieren. Gegebenenfalls schließt sich ein Graphitierungsschritt bei höheren Temperaturen an, bei denen sich die kohlenstoffhaltigen Partikel und der Koks zumindest teilweise in Graphit umwandeln.

Durch die Graphitierung wird die thermische Leitfähigkeit des Kathodenmaterials stark erhöht und der spezifische elektrische Widerstand stark erniedrigt.

Graphitierter Kohlenstoff und Graphit werden jedoch von flüssigem Aluminium schlecht bzw. gar nicht benetzt. Dadurch erhöht sich der Strombedarf und damit auch der Energiebedarf einer Elektrolysezelle.

Um dieses Problem zu lösen, wird im Stand der Technik TiB_2 in eine Oberschicht eines Kathodenblocks eingebracht. Dies ist beispielsweise in der DE 112006004078 beschrieben. Eine derartige Oberschicht, die einen TiB_2 -Graphit-Komposit darstellt, ist in direktem Kontakt mit der Aluminiumschmelze und damit ausschlaggebend für die Stromeinkopplung von der Kathode in die Aluminiumschmelze. TiB_2 und ähnliche hartkeramische Materialien bewirken eine Verbesserung der Benetzbarkeit der Kathode im graphitierten Zustand und damit einen besseren Energieeffizienz des Elektrolyseprozesses. Keramische Hartstoffe können darüber hinaus die Rohdichte und

die Härte von Kathoden erhöhen, was eine bessere Verschleißbeständigkeit insbesondere gegenüber Aluminium- und Kryolitschmelzen zur Folge hat. Hartmaterialien werden auch als RHM (refractory hard material) bezeichnet.

TiB₂-Pulver und ähnliche Hartmaterialpulver verlieren jedoch während eines Graphitierungsvorgangs teilweise ihre die Benetzbarkeit und die Verschleißbeständigkeit erhöhende Wirkung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, ein einfaches Verfahren zur Herstellung einer TiB₂-Graphit-Komposit-Kathode anzugeben, die gegenüber Aluminiumschmelzen gut benetzbar ist und gute Verschleißigenschaften besitzt, sowie einen entsprechenden Kathodenblock.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines Kathodenblocks weist die Schritte Bereitstellen von Ausgangsmaterialien, umfassend Koks und ein Hartmaterialpulver, wie etwa TiB₂, sowie gegebenenfalls ein weiteres kohlenstoffhaltiges Material, Mischen der Ausgangsmaterialien, Formen eines Kathodenblocks, Carbonisieren und Graphitieren, sowie Abkühlen und ist dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Graphitierens bei Temperaturen zwischen 2300 und 3000 °C, insbesondere zwischen 2400 und 2900 °C durchgeführt wird.

Temperaturen unter 2900 °C haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen, da herkömmliches TiB₂ unter 2900 °C nicht aufschmilzt. Ein Aufschmelzen hat zwar vermutlich keine chemische Veränderung des TiB₂ zur Folge, denn auch nach einem Aufschmelzen und einem anschließenden Abkühlen wird röntgendiffraktometrisch TiB₂ in einem Kathodenblock nachgewiesen. Durch ein Aufschmelzen können jedoch fein verteilte TiB₂-Partikel zu größeren Partikeln agglomerieren. Auch besteht eine gewisse Gefahr, dass sich flüssiges TiB₂ unkontrolliert durch offene Porosität bewegt.

Im erfindungsgemäßen Temperaturbereich ist der Graphitierungsprozess so weit fortgeschritten, dass eine hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit des kohlenstoffhaltigen Materials gegeben ist.

Vorzugsweise wird der Graphitierungsschritt mit einer durchschnittlichen Aufheizrate zwischen 90 K/h und 200 K/h durchgeführt. Alternativ oder zusätzlich wird die Graphitierungstemperatur für eine Dauer zwischen 0 und 1 h gehalten. Bei diesen Aufheizraten bzw. dieser Haltedauer werden hinsichtlich Graphitierung und Erhaltung des Hartmaterials besonders gute Ergebnisse erzielt.

Vorteilhaft kann eine Dauer der Temperaturbehandlung bis zu dem Zeitpunkt eines Beginns der Abkühlung 10 bis 28 Stunden betragen.

Es kann vorteilhaft sein, dass der Komposit mit Hartmaterial und Graphit bzw. graphitiertem Kohlenstoff den gesamten Kathodenblock bildet. Dies hat den Vorteil, dass eine einzige Grünmassenzusammensetzung notwendig ist und entsprechend nur ein einziger Mischschritt.

Alternativ kann es vorteilhaft sein, dass der Kathodenblock zumindest zwei Schichten aufweist, wobei die Kompositschicht die zweite Schicht des Kathodenblocks bildet. Diese zweite Schicht ist in direktem Kontakt zur Schmelze der Elektrolysezelle.

Bevorzugt besitzt der Kathodenblock zumindest eine weitere Schicht (im folgenden erste Schicht genannt), die weniger Hartmaterialpulver aufweist als die Oberschicht oder kein Hartmaterialpulver aufweist. Dies kann die Menge an eingesetztem preisintensivem Hartmaterialpulver verringern. Die erste Schicht ist bei Einsatz der Kathode in einer Aluminiumelektrolysezelle nicht in direktem Kontakt zur Aluminiumschmelze und muss daher keine gute Benetzbarkeit und Verschleißbeständigkeit aufweisen.

Vorteilhaft kann die zweite Schicht eine Höhe besitzen, die 10 bis 50 %, insbesondere 15 bis 45 %, der Gesamthöhe des Kathodenblocks beträgt. Eine geringe Höhe der zweiten Schicht, wie etwa 20 %, kann vorteilhaft sein, da eine geringe Menge an kostenintensivem Hartmaterial nötig ist.

Alternativ kann eine größere Höhe der zweiten Schicht, wie etwa 40 %, vorteilhaft sein, da eine Schicht, die ein Hartmaterial besitzt, eine hohe Verschleißbeständigkeit besitzt. Je größer die Höhe dieses hoch verschleißfesten Materials in Bezug auf die Gesamthöhe des Kathodenblocks, desto höher die Verschleißfestigkeit des gesamten Kathodenblocks.

Bevorzugt umfasst der Koks zwei Kokssorten, die ein unterschiedliches Volumenänderungsverhalten während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens besitzen.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Lebensdauer der mit einem solchen Verfahren hergestellten Kathodenblöcke deutlich höher ist als bei den mit herkömmlichen Verfahren hergestellten Kathodenblöcken.

Bevorzugt verdichtet sich der Kohlenstoffanteil des Kathodenblocks zu einer Rohdichte von über $1,68 \text{ g/cm}^3$, insbesondere von über $1,71 \text{ g/cm}^3$, insbesondere bis zu $1,75 \text{ g/cm}^3$.

Vermutlich trägt eine höhere Rohdichte vorteilhaft zu einer längeren Lebensdauer bei. Dies kann zum einen darin begründet liegen, dass pro Volumeneinheit eines Kathodenblocks mehr Masse vorhanden ist, was bei einem gegebenen Masseabtrag pro Zeiteinheit zu einer höheren Restmasse nach einer gegebenen Abtragsdauer führt. Zum anderen lässt sich vermuten, dass eine höhere Rohdichte mit einer entsprechenden korrespondierenden niedrigeren Porosität eine Infiltration von Elektrolyt, das als korrosives Medium wirkt, behindert.

Mit dieser Variante werden die Vorteile der erfindungsgemäßen Graphitierungstemperatur in einem Bereich zwischen 2300 und 3000 °C mit der Erhöhung der Rohdichte des Kathodenblocks kombiniert. Dadurch wird vorteilhaft eine Folge der unvollständigen Graphitierung zumindest teilweise kompensiert.

Da die zweite Schicht wegen des Zusatzes an Hartmaterial nach einem Graphitieren immer eine hohe Rohdichte von beispielsweise über $1,80 \text{ g/cm}^3$ aufweist, ist es vorteilhaft, wenn die erste Schicht nach einem Graphitieren ebenfalls eine hohe

Rohdichte von erfindungsgemäß über $1,68 \text{ g/cm}^3$ aufweist. Die geringen Unterschiede im thermischen Ausdehnungsverhalten und Rohdichten während der Wärmebehandlungsschritte verringern Produktionszeiten und Ausschussraten der Kathodenblöcke. Des Weiteren ist daher vorteilhafterweise die Beständigkeit gegenüber thermischen Spannungen und daraus resultierenden Schädigungen in der Anwendung ebenfalls noch erhöht.

Vorteilhaft umfassen die zwei Kokssorten eine erste Kokssorte und eine zweite Kokssorte, wobei die erste Kokssorte während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens eine stärkere Schwindung und/oder Ausdehnung aufweist als die zweite Kokssorte. Hierbei ist die stärkere Schwindung und/oder Ausdehnung eine vorteilhafte Ausbildung eines unterschiedlichen Volumenänderungsverhaltens, die vermutlich besonders gut geeignet ist, zu einer stärkeren Verdichtung zu führen, als wenn Kokssorten gemischt werden, die eine gleiche Schwindung und/oder Ausdehnung besitzen. Dabei bezieht sich die stärkere Schwindung und/oder Ausdehnung auf einen beliebigen Temperaturbereich. Somit kann beispielsweise lediglich eine stärkere Schwindung des ersten Koks beim Carbonisieren vorliegen. Andererseits kann beispielsweise zusätzlich oder stattdessen eine stärkere Ausdehnung in einem Übergangsbereich zwischen Carbonisieren und Graphitieren vorliegen. Stattdessen oder zusätzlich kann sich beim Abkühlen ein unterschiedliches Volumenänderungsverhalten vorliegen.

Bevorzugt ist die Schwindung und/oder Ausdehnung der ersten Kokssorte während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens bezogen auf das Volumen zumindest 10 % höher als die der zweiten Kokssorte, insbesondere zumindest 25 % höher, insbesondere zumindest 50 % höher. Somit ist beispielsweise im Fall einer 10 % höheren Schwindung der ersten Kokssorte die Schwindung von Raumtemperatur bis 2000 °C bei der zweiten Kokssorte 1,0 Vol.-%, bei der ersten Kokssorte hingegen 1,1 Vol.-%.

Vorteilhafterweise ist die Schwindung und/oder Ausdehnung der ersten Kokssorte während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens bezogen auf das Volumen zumindest 100 % höher als die der zweiten Kokssorte, insbesondere zumindest 200 % höher, insbesondere zumindest 300 % höher. Somit ist bei-

spielsweise im Fall einer 300 % höheren Ausdehnung der ersten Kokssorte die Ausdehnung von Raumtemperatur bis 1000 °C bei der zweiten Kokssorte 1,0 Vol.-%, bei der ersten Kokssorte hingegen 4,0 Vol.-%.

Auch der Fall, dass die erste Kokssorte eine Schwindung erfährt, die zweite Kokssorte hingegen im gleichen Temperaturintervall eine Ausdehnung, wird durch das erfindungsgemäße Verfahren erfasst. Eine um 300 % höhere Schwindung und/oder Ausdehnung umfasst somit beispielsweise auch den Fall, dass die zweite Kokssorte um 1,0 Vol.-% schwindet, die erste Kokssorte sich dagegen um 2,0 Vol.-% ausdehnt.

Alternativ kann in zumindest einem beliebigen Temperaturintervall des erfindungsgemäßen Verfahrens statt der ersten Kokssorte die zweite Kokssorte eine stärkere Schwindung und/oder Ausdehnung aufweisen, wie oben für die erste Kokssorte beschrieben.

Bevorzugt ist zumindest eine der beiden Kokssorten ein Petrol- oder Steinkohlenteerpechkoks.

Bevorzugt beträgt der Mengenanteil in Gewichtsprozent der zweiten Kokssorte an der Gesamtmenge an Koks zwischen 50 % und 90 %. In diesen Mengenbereichen wirkt sich das unterschiedliche Volumenänderungsverhalten der ersten und zweiten Kokssorte besonders gut auf eine Verdichtung während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens aus. Denkbare vorteilhafte Mengenbereiche der zweiten Kokssorte können 50 bis 60 % sein, aber auch 60 bis 80 %, sowie 80 bis 90 %.

Vorteilhaft werden dem Koks zumindest ein kohlenstoffhaltiges Material und/oder Pech und/oder Additive zugegeben. Dies kann sowohl hinsichtlich der Verarbeitbarkeit des Koks als auch der späteren Eigenschaften des hergestellten Kathodenblocks vorteilhaft sein.

Bevorzugt enthält das weitere kohlenstoffhaltige Material graphithaltiges Material; insbesondere besteht das weitere kohlenstoffhaltige Material aus graphithaltigem Material, wie etwa Graphit. Der Graphit kann synthetischer und/oder natürlicher Gra-

phit sein. Durch derartiges weiteres kohlenstoffhaltiges Material wird erreicht, dass die notwendige Schwindung der Kathodenmasse, die durch den Koks dominiert wird, verringert wird.

Vorteilhaft liegt das kohlenstoffhaltige Material bezogen auf die Gesamtmenge aus Koks und kohlenstoffhaltigem Material zu 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere zu 5 bis 30 Gew.-% vor.

Bevorzugt kann zusätzlich zu der Menge an Koks und gegebenenfalls kohlenstoffhaltigem Material, die insgesamt 100 Gew.-% darstellt, Pech in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-% (bezogen auf 100 Gew.-% der gesamten Grünmischung) zugegeben werden. Pech wirkt als Bindemittel und dient dazu, während des Carbonisierens einen formstabilen Körper zu erzeugen.

Vorteilhafte Additive können Öl, wie Presshilfsöl, oder Stearinsäure sein. Diese erleichtern ein Mischen des Kokses und gegebenenfalls der weiteren Komponenten.

Bevorzugt umfasst der Koks zumindest in einer der beiden Schichten, also in der ersten und/oder der zweiten Schicht, zwei Kokssorten, die ein unterschiedliches Volumenänderungsverhalten während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens besitzen. Dies kann vermutlich zu einer Verdichtung des entstehenden Graphits von über 1,70 g/cm³, insbesondere über 1,71 g/cm³ führen. Je nach Wunsch und/oder Bedarf können somit beide Schichten oder eine der beiden Schichten erfindungsgemäß mit zwei unterschiedlichen Kokssorten hergestellt werden. Somit ergibt sich die Möglichkeit, Rohdichten und Rohdichteverhältnisse wie nötig oder gewünscht einzustellen. Beispielsweise kann ausschließlich die erste Schicht erfindungsgemäß mit zwei Kokssorten hergestellt werden, während die zweite Schicht mit lediglich einer Kokssorte hergestellt wird, aber zusätzlich TiB₂ als Hartmaterial enthält. Dadurch werden die Ausdehnungsverhalten der beiden Schichten angeglichen, was vorteilhafterweise die Lebensdauer der Schichten erhöhen kann.

Gegebenenfalls kann es vorteilhaft sein, dass der Mehrschichtblock mehr als zwei Schichten aufweist. In diesem Fall kann von den mehr als zwei Schichten eine

beliebige Anzahl der Schichten erfindungsgemäß jeweils mit zwei Kokssorten unterschiedlichen Volumenänderungsverhaltens hergestellt werden.

Weitere vorteilhafte Aus- und Weiterbildungen der Erfindung werden im Folgenden anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels erläutert.

Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Kathodenblocks werden ein erster und ein zweiter Koks getrennt voneinander gemahlen, in Korngrößenfraktionen getrennt und miteinander mit Pech zusammen mit beispielsweise 15 bis 25 Gew.-%, wie etwa 20 Gew.-% TiB_2 , gemischt. Der Gewichtsanteil des ersten Koks kann beispielsweise 10 bis 20 Gew.-% oder 40 bis 45 Gew.-% an der Gesamtmenge Koks betragen. Die Mischung wird in eine Form, die weitgehend der späteren Form der Kathodenblöcke entspricht, eingefüllt und vibrationsverdichtet oder blockgepresst werden. Der entstehende Grünkörper wird bis auf eine Endtemperatur in einem Bereich von 2300 bis 3000 °C, wie etwa 2600 oder 2800 °C aufgeheizt, wobei ein Graphitierungsschritt erfolgt, und anschließend abgekühlt. Der entstehende Kathodenblock besitzt eine Rohdichte von 1,68 g/cm³ und eine sehr hohe Verschleißbeständigkeit gegenüber flüssigem Aluminium und Kryolith. Durch den erhaltenen mittleren Graphitierungsgrad sind thermische und elektrische Leitfähigkeit hoch. Ein Verlust an TiB_2 konnte röntgendiffraktometrisch nicht festgestellt werden. Die Benetzbarkeit des Kathodenblocks durch flüssiges Aluminium ist sehr gut.

Alternativ wird eine einzige Kokssorte eingesetzt. Das Benetzungsverhalten des sich ergebenden Kathodenblocks ist weitgehend gleich gut wie im ersten Ausführungsbeispiel. Die thermische sowie elektrische Leitfähigkeit liegen in ähnlichen Bereichen wie im ersten Ausführungsbeispiel.

In einer weiteren Variante des Ausführungsbeispiels wird der Koksmischung Graphitpulver oder Kohlenstoffpartikel zugegeben.

Alle in der Beschreibung, den Beispielen und Ansprüchen genannten Merkmale können in beliebiger Kombination zu der Erfindung beitragen. Die Erfindung beschränkt sich jedoch nicht auf die angegebenen Beispiele, sondern kann auch in Abwandlungen ausgeführt werden, die hier nicht konkret beschrieben sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kathodenblocks, aufweisend die Schritte Bereitstellen von Ausgangsmaterialien, umfassend Koks und ein Hartmaterialpulver, wie etwa TiB_2 , sowie gegebenenfalls ein kohlenstoffhaltiges Material, Mischen der Ausgangsmaterialien, Formen eines Kathodenblocks, Carbonisieren und Graphitieren, sowie Abkühlen, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Graphitierens bei Temperaturen zwischen 2300 und 3000 °C, insbesondere zwischen 2400 und 2900 °C durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Graphitierungsschritt mit einer Aufheizrate zwischen 90 und 200 K/h durchgeführt wird und/oder bei der Graphitierungstemperatur zwischen 2300 und 2900 °C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Koks zwei Kokssorten umfasst, die während des Carbonisierens und/oder Graphitierens und/oder Abkühlens ein unterschiedliches Volumenänderungsverhalten besitzen.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kathodenblock mit einer Rohdichte von über 1,68 g/cm³, insbesondere von über 1,71 g/cm³ erhalten wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der ganze Kathodenblock als Komposit mit Graphit und Hartmaterial hergestellt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Kathodenblock als Mehrschichtblock hergestellt wird, wobei eine erste Schicht als Ausgangsmaterial Koks enthält und eine zweite Schicht als Ausgangsmaterial Koks und ein Hartmaterial, insbesondere TiB_2 , enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Kathodenblock als die erste und/oder zweite Schicht als Ausgangsmaterial zumindest ein weiteres kohlenstoffhaltiges Material enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Schicht mit einer Dicke hergestellt wird, die 10 bis 50 %, insbesondere 15 bis 45 %, der Gesamtdicke des Kathodenblocks beträgt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein Anteil an Graphit und/oder graphitiertem Kohlenstoff bezogen auf den gesamten Kohlenstoffgehalt in zumindest einer Schicht des Kathodenblocks zumindest 60 % beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Graphit und/oder graphitiertem Kohlenstoff zumindest 80 % beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/063077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C25C3/08
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 308 115 A (FOSTER JR PERRY A ET AL) 29 December 1981 (1981-12-29) abstract; figures 1-3 column 7, lines 37-63 -----	1-5,8-10
X	US 4 376 029 A (LOUIS A. JOO) 8 March 1983 (1983-03-08) column 4, line 52 - column 6, line 31 -----	1-5,9,10
X	CN 101 158 048 A (ALUMINUM CORP. OF CHINA LTD) 9 April 2008 (2008-04-09) abstract -----	1,2,6,7, 9,10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 29 September 2011	Date of mailing of the international search report 07/10/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Chmela, Emil

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/063077

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4308115	A	29-12-1981	NONE
US 4376029	A	08-03-1983	AU 544405 B2 23-05-1985
		BR 8108789 A	10-08-1982
		EP 0059750 A1	15-09-1982
		JP 57501377 T	05-08-1982
		NO 821537 A	10-05-1982
		WO 8201018 A1	01-04-1982
CN 101158048	A	09-04-2008	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C25C3/08 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C25C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 308 115 A (FOSTER JR PERRY A ET AL) 29. Dezember 1981 (1981-12-29) Zusammenfassung; Abbildungen 1-3 Spalte 7, Zeilen 37-63 -----	1-5,8-10
X	US 4 376 029 A (LOUIS A. JOO) 8. März 1983 (1983-03-08) Spalte 4, Zeile 52 - Spalte 6, Zeile 31 -----	1-5,9,10
X	CN 101 158 048 A (ALUMINUM CORP. OF CHINA LTD) 9. April 2008 (2008-04-09) Zusammenfassung -----	1,2,6,7,9,10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
29. September 2011		07/10/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Chmela, Emil

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/063077

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung																		
US 4308115	A	29-12-1981	KEINE																		

US 4376029	A	08-03-1983	<table border="0"> <tr> <td data-bbox="810 297 874 329">AU</td> <td data-bbox="951 297 1094 329">544405 B2</td> <td data-bbox="1225 297 1390 329">23-05-1985</td> </tr> <tr> <td data-bbox="810 331 858 362">BR</td> <td data-bbox="951 331 1094 362">8108789 A</td> <td data-bbox="1225 331 1390 362">10-08-1982</td> </tr> <tr> <td data-bbox="810 365 858 396">EP</td> <td data-bbox="951 365 1094 396">0059750 A1</td> <td data-bbox="1225 365 1390 396">15-09-1982</td> </tr> <tr> <td data-bbox="810 398 858 430">JP</td> <td data-bbox="919 398 1094 430">57501377 T</td> <td data-bbox="1225 398 1390 430">05-08-1982</td> </tr> <tr> <td data-bbox="810 432 858 463">NO</td> <td data-bbox="951 432 1094 463">821537 A</td> <td data-bbox="1225 432 1390 463">10-05-1982</td> </tr> <tr> <td data-bbox="810 465 858 497">WO</td> <td data-bbox="951 465 1094 497">8201018 A1</td> <td data-bbox="1225 465 1390 497">01-04-1982</td> </tr> </table>	AU	544405 B2	23-05-1985	BR	8108789 A	10-08-1982	EP	0059750 A1	15-09-1982	JP	57501377 T	05-08-1982	NO	821537 A	10-05-1982	WO	8201018 A1	01-04-1982
AU	544405 B2	23-05-1985																			
BR	8108789 A	10-08-1982																			
EP	0059750 A1	15-09-1982																			
JP	57501377 T	05-08-1982																			
NO	821537 A	10-05-1982																			
WO	8201018 A1	01-04-1982																			

CN 101158048	A	09-04-2008	KEINE																		
